

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L33: Entry 1 of 12

File: JPAB

Apr 23, 1982

PUB-NO: JP357067191A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57067191 A

TITLE: COMPOSITION FOR TIN-COBALT BINARY ALLOY ELECTRO-PLATING BATH

PUBN-DATE: April 23, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUKUOKA, KATSUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK KOSAKU

APPL-NO: JP55142376

APPL-DATE: October 14, 1980

INT-CL (IPC): C25D 3/60

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a bright Sn-Co alloy plated film free from cracks by adding a specified amount of an electrically conductive salt and tartaric acid to an Sn-Co binary alloy electroplating bath or further adding glycol ether.

CONSTITUTION: An electroplating bath for forming an Sn-Co binary alloy plated film with superior corrosion resistance is adjusted to a composition contg. 2.6~102g/ l as Sn of at least one of Sn chloride and sulfate, 2.1~62.0g/l as Co of at least one of Co chloride and sulfate, 50~300g/l electrically conductive salt such as KCl or NaCl and 50~200g/l tartaric acid or tartarate such as sodium tartarate or further contg. 1~20g/l glycol ether prepared by the reaction of ethylene oxide with alcohol. This soln. is used in plating at 0~4pH, 40~70°C and 0.2~2A/dm² cathode current density. An insoluble anode of carbon or the like or a soluble anode of Sn or Co is used. Thus, a thick bright Sn-Co alloy plated film free from cracks and having corrosion resistance can be formed.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—67191

⑬ Int. Cl.³
C 25 D 3/60

識別記号

庁内整理番号
6575—4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月23日

発明の数 2
審査請求 有

(全 8 頁)

⑮ スズ—コバルト二元合金電気めつき浴組成物

松戸市松飛台28—7

⑯ 特 願 昭55—142376

⑰ 出 願 人 株式会社コサク

東京都足立区千住寿町9—11

⑱ 出 願 昭55(1980)10月14日

⑲ 代 理 人 弁理士 福田信行 外 2 名

⑳ 発 明 者 福岡万博

明 細 書

1. 発明の名称

スズ—コバルト二元合金電気めつき浴組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 合金被膜形成剤としてスズの塩化物と硫酸塩のすくなくとも1種とコバルトの塩化物と硫酸塩のすくなくとも1種

(b) 電導性塩

(c) 酒石酸又はその塩類

を主成分とするスズ—コバルト二元合金電気めつき浴組成物。

2. (a) 合金被膜形成剤としてスズの塩化物と硫酸塩のすくなくとも1種とコバルトの塩化物と硫酸塩のすくなくとも1種

(b) 電導性塩

(c) 酒石酸又はその塩類

(d) 酸化エチレンとアルコール類との反応により製造されたグリコールエーテル

を主成分とするスズ—コバルト二元合金電気

めつき浴組成物

3. 発明の詳細な説明

この発明はスズ—コバルト二元合金電気めつき用の浴組成物に関する。

この発明は光沢があり、且つ肉厚のスズ—コバルトの二元合金メッキ被膜を生成せしめる電気めつき浴組成物に関する。

スズ—コバルト二元合金メッキ被膜の電着方法は公知である。

例えばテイー・エル・ラマチャー、一電気化学 25, 573, 昭32記載、エー・イー・ダビエス (A. E. Davies), アール・エム・アングレロ (R. M. Angleo) — トランス、インスト、メタルフィニッシング 33 277 1956 (Trans. Inst. Metal Finishing) 記載、エー・ブレナー (A. Brener) — エレクトロデポジション オブ アロイ 第2巻 339 1963 (Electrodeposition of Alloy) 記載の方法がある。然し公知の方法により電着された被膜は肉厚に電着せしめると、その光沢を失い又灰白色となり、又応力が強く

かゝりクラックが発生するという欠点がある。

このためこれらの合金被膜がモネルメタル或はインコネルにも匹敵する耐食性を有するにもかかわらずその実用的用途としては単に装飾用の薄めつき分野があるにすぎない。

本発明者は前記めつき被膜の有する欠点を排除しためつき被膜を生成せしめるためのめつき浴に於いて研究を行い、先に特許願昭和50年第136809号(特公昭55-18793号)を出願した。これは電気めつき浴に1-ハイドロキシエタン-1,1,第2 磷酸エステルを添加したものであり、これにより美麗な光沢を有する電気めつき被膜をうる事ができた。然しこれらの発明においてもなおクラックの発生を完全には防止することはできない。そこで更に前記浴を改良したものとして特許願昭和52年第55274号(特公昭55-17114号)を出願した。これは浴に1-ハイドロキシエタン-1,1 第2 磷酸エステルに加えてさらにアルデヒド類、ペタイン化合物を含有せしめたものである。

(b) 電導性塩

(c) 酒石酸又はその塩類

を主成分とするスズ-コバルト二元合金電気めつき浴組成物であり、第2の発明は第1の発明の浴に(d)酸化エチレンとアルコール類との反応により製造されたグリコールエーテルを更に含むものである。前記成分中(a)は電気めつき被膜形成剤であつてスズ-コバルトのそれぞれの塩化物又は硫酸塩、あるいは混合物の形で使用される。(b)は電気めつき操作に必要なもので、公知の電導度塩、例えば塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム等が使用される。(c)酒石酸および酒石酸カリウム、酒石酸ソーダ、酒石酸アンモニウム等の酒石酸塩が使用される。(c)の添加の目的は分極を作り出して2種以上の金属の析出電位を合致又は接近させることにある。

(d)は生成せる電気めつき被膜に光沢を付与するものであり、例えば三井東圧化学(株)よりグ

これらの浴はすべてカーボン等の不溶性陽極、或は合金被膜と同種金属の陽極を用いる場合も、アルカリ浴であり事実上不溶性陽極を使用している。このような不溶性陽極を用いて長時間電解を行うと、浴中の被膜形成物質は消耗減少するので、それらの金属、本願ではスズ、コバルトをそれぞれ別途に補給する必要があり浴の管理が著しく困難であつた。本発明は合金被膜成分である前記スズ、コバルトのいずれか一つを可溶性陽極として使用することが可能で、電気めつき処理における浴組成管理が極めて容易であり、又電気めつきにより形成されたスズ-コバルト二元合金被膜が外観や物理的・化学的性質がすぐれている電気めつき用浴に関するものである。そして本発明の浴はカーボン、フェライト等の不溶性陽極の使用も勿論可能である。

すなわち本出願の第1の発明は

(a) 合金被膜形成剤としてスズの塩化物と硫酸塩のすくなくとも1種とコバルトの塩化物と硫酸塩のすくなくとも1種、

リコソルブという商品名で市販されているエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート等が使用される。(b)(c)(d)に掲げる物質は1種のみでも添加の効果はあるが、2種以上でもよい。

次にこれらの物質の好ましい浴組成物中の量について説明する。

合金被膜形成剤についてはその全量が金属元素として、スズ25g/L~102g/L、コバルト21g/L~620g/Lの範囲が実用上適当である。あまり濃度が高いとめつき液そのものも粘度が大きくなり作業性を損う。又あまり濃度が小であると、電流効率が低下し一定の厚みの皮膜をうるのに時間を費し結果的に作業性を低下させる。

電導度塩としては50g/L~300g/Lであり、こ

の範囲をこえると皮膜に条痕を発生し、不良めつきの原因となり、この範囲に達しない場合は浴の抵抗が増大し、ジュール熱発生の原因となり好ましくなく、又電流効率も低下する。

酒石酸又はその塩類については50g/L~200g/Lであり、この範囲をこえると、めつき皮膜に条痕を発生し又めつき皮膜にピットの発生の原因ともなり好ましくない。

又この範囲に達しないと円滑な共析現象が認められず析出しためつき皮膜の耐食性を著しく減して合金皮膜をうると云う目的を達することが不可能である。

グリコールエーテル類については1g/L~20g/Lであり、これより少いと添加の効率はあきらかでなく、これを超えるとめつき皮膜が白濁を生じ本来の目的に副わなくなる。

本発明の電気めつき浴組成物を使用してめつき操作をするための条件は浴温40℃~70℃、陰極電流密度0.2A/dm²~2A/dm²、pH 0~4.0

そして陽極としては可溶性陽極、すなわち酸

性浴においても皮膜形成物質であるスズ、コバルトを使用することが可能である。そして例えばスズ-コバルト合金皮膜を形成を目的として酸性浴で陽極にスズを用いた場合、スズは浴中にとけ込むので、めつきの進展につれ、補充する皮膜形成剤は当然コバルトのみとなる。したがって浴組成の管理は極めて容易となる。

次に各条件限定の理由を次に記載する。

浴温について40℃に達しない場合は浴の抵抗が急速に低下し電着速度が遅くなり生産性が著しくそこなわれる。又70℃をこえると塩化ビニール製のタンクの使用が困難となり、液の蒸発も激しくなり必要以上のエネルギーを消耗して好ましくない。陰極電流密度は2A/dm²をこえると部分的にこげを生じ、0.2A/dm²に達しない場合は部分的に白濁を生じる。

次に実施例、比較例について本発明を説明する。

実施例1~6、比較例1~2(コバルト可溶性陽極使用)

第1表に浴組成、第2表に電解条件を示す。

なお組成はすべてg/Lであらわす。

第 1 表

化 合 物	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
SnCl ₄ ・5H ₂ O	200	100	50	30	30	20	100	30
CoCl ₂ ・6H ₂ O	100	50	30	15	10	8	50	10
KCl	300					30		
NH ₄ Cl		200		70	70		200	70
NaCl			150					
K ₂ C ₂ H ₃ O ₆	200	180			40			
Na ₂ C ₂ H ₃ O ₆			120					
(NH ₄) ₂ C ₂ H ₃ O ₆				50		15		

第 2 表

陽極： コバルト

陽極電流密度： $0.2 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 陰極電流密度： $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 浴温： $40 \sim 50^\circ\text{C}$ pH： $1.5 \sim 3.0$

結果：実施例 1～6 は金属比スズ82～83重量
 多、コバルト18～17重量多であり濃硝酸に
 対して強い抵抗を示す耐蝕性のすぐれた銀
 白色の合金皮膜を得た。又 JISZ 2731 に
 よる塩水噴霧試験72時間、塩外50日間の暴露
 にも変化なく、耐指紋性も極めて良好であ
 った。JIS-H-8612および JIS-H-8613 に
 よるピンホール試験、 150°C 30 分間、常温
 30分間のヒートサイクル試験によつても又
 変化なく、又 JIS-H-8672 による曲げ試験
 でも剝離しなかつた。

又陽極のコバルトが浴にとけ込むので、
 液の補給は $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を主として行えばよ
 く電気めつき操作は容易であつた。

比較例は何れも電析物はスズ過剰のもの
 であり、耐硝酸性も全くなく正規の合金組
 成に比しても極めて不満足なものであつた。
 実施例 7～12、比較例 3～4 (スズ可溶性陽極
 使用)

第 3 表に浴組成、第 4 表に電解条件を示す。

第 3 表

化合物	実 施 例							比 較 例	
	7	8	9	10	11	12	3	4	
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	200	100	50	30	20	200	20	
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	170	70	15	8	5	170	5	
KCl		200				30	200	30	
NH_4Cl	300			80	80				
NaCl			160						
$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$						40			
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$	100		120						
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$		140		100					

第 4 表

陽極： スズ

陽極電流密度： $0.2 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 陰極電流密度： $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 浴温： $40 \sim 55^\circ\text{C}$ pH： $3.0 \sim 5.0$

結果：実施例 7～12 は金属比スズ82重量多、
 コバルト18重量多であり且つすべての点で
 実施例 1～6 と同様の良好な二元合金被膜
 を得た。

又陽極のスズが浴にとけ込むので、液の
 補給は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を主として行えばよく、
 電気めつき操作は容易であつた。

比較例は何れも電析物はコバルト過剰の
 皮膜であり耐硝酸も全くなく正規の合金組
 成に比しても極めて不満足なものであつた。
 実施例 13～17、比較例 5～7 (コバルト陽極使
 用)

第 5 表に浴組成、第 6 表に電解条件を示す。

第 6 表

化合物	実 施 例					比 較 例		
	13	14	15	16	17	5	6	7
$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150	100	90	40	20	100	40	20
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70	65	50	21	10	65	21	10
K_2SO_4				80	50		80	50
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200	150	100			150		
$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$		50		40				
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$			50		40			
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$	80							

陽極： コバルト

陽極電流密度： $0.2 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 陰極電流密度： $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 浴温： $40 \sim 50^\circ\text{C}$ pH： $1.5 \sim 3.0$

結果：実施例13～17は金属比スズ82～83重量
多、コバルト18～17重量多であり、且つす
べての点で実施例1～6と同様な二元合金
被膜を得た。

陽極のコバルトが浴にとけこむので液の
補給は $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を主として行えばよく、
めつき液の管理は容易であつた。

比較例5～7は何れも正規の合金組成か
らほど速いものであつた。

実施例18～22、比較例8～10（スズ陽極使用）

第7表に浴組成、第8表に電解条件を示す。

第 8 表

化合物	実 施 例					比 較 例			
	18	19	20	21	22	8	9	10	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200	150	100	80	40	150	80	40	
$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	52	35	25	15	52	35	25	
K_2SO_4				80	50		80	50	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200	150	100			150			
$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$			80		50				
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$		70		60					
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$	100								

陽極： スズ

陽極電流密度： $0.2 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 陰極電流密度： $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 浴温： $40 \sim 55^\circ\text{C}$ pH： $3.0 \sim 5.0$

結果：実施例18～22は金属比、スズ82～83重
量多、コバルト18～17重量多であり、且つ
すべての点で実施1～6と同様な二元合金
被膜を得た。

陽極のスズが浴組成にとけ込むので、新
規に液を調整する場合 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を主とし
て行えばよい。

比較例は何れも正規の合金組成からほど
速く不満足なものであつた。

実施例23～34、比較例11～14（不溶性陽極使用）

第9表に浴組成、第10表に電解条件を示す。

第 9 表

	実 施 例												比 較 例			
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	11	12	13	14
電 極	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	フエライト	フエライト	フエライト	フエライト	フエライト	フエライト	カーボン	カーボン	フエライト	フエライト
浴 種 類	塩化物浴	塩化物浴	塩化物浴	塩化物浴	塩化物浴	塩化物浴	硫酸塩浴	硫酸塩浴	硫酸塩浴	硫酸塩浴	硫酸塩浴	硫酸塩浴	塩化物浴	塩化物浴	硫酸塩浴	硫酸塩浴
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	50	20										100			
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				80	60	20								60		
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40	30	8	160	130	50							40	130		
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$							100	40	30							100
$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$										100	50	20			100	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$							60	20	10	210	110	50			210	60
KCl		70		100		80										
K_2SO_4								80		100					100	
NH_4Cl	200		50		90								200	90		150
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$							150		100		100	70				
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$	100	80	70	120	90	80	60	40	40	80	70	70				

第 10 表

陽極電流密度: $0.2 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 陰極電流密度: $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 浴温: 50°C

結果: 実施例 1 ~ 6 の合金とほぼ同様の性質の合金被膜を得た。又比較例 11 ~ 14 については夫々比較例 1 ~ 2、3 ~ 4、5 ~ 7、及 8 ~ 10 と同様の結果を得た。

実施例 1 ~ 34 はすべて塩化物浴又は硫酸塩浴単独であつた。次に混合浴に関する実施例を示す。

実施例 35 ~ 44

第 11 表に浴組成および陽極の種類、第 12 表に電解条件を記載する。

第 11 表

	実 施 例										比 較 例				
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	15	16	17	18	19
電 極	コバルト	コバルト	コバルト	コバルト	スズ	スズ	スズ	スズ	カーボン	フエライト	コバルト	コバルト	スズ	スズ	フエライト
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			50			40		30	150				40		
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200						100				200			100	
$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		200			200					200		200			200
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$				100											
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		100		40	80			120		80		80			80
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50		120			150	100		300		50		150	100	
KCl	250					100					250		100		
K_2SO_4		150													
NH_4Cl			100		100		100	100	100	100		100		100	100
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$				120											
$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$	200	200	200	200	200	200	150	100	100	100					

第 12 表

陽極電流密度: $0.2 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ 陰極電流密度: $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 浴温: 55°C pH: $1.5 \sim 4.0$

結果: 実施例35~44については実施例1~6
とほぼ同様の結果を得た。

比較例15~19については部分的にスポン
ジ状の析出物を得、めつき皮膜としては価
値のないものとなつた。

次に酸化エチレンとアルコール類との反応
により製造されたグリコールエーテルを添加
した実施例についてのべる。

実施例 45~52

前述の実施例中の組成物より任意にせんた
くした組成物に次に示すグリコールエーテル
類を添加して電気めつきを行い光沢の増加状
況を検討した。

グリコールエーテルは三井東圧化学製の商
品名グリコソルブを使用した。

① $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	グリコソルブM	エチレングリコールモノメチル エーテル
② $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	グリコソルブIP	エチレングリコールモノイソブ ロピルエーテル
③ $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	グリコソルブDM	ジエチレングリコールモノメチ ルエーテル
④ $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	グリコソルブDIP	ジエチレングリコールモノイソ プロピルエーテル
⑤	グリコソルブTIP	エチレングリコールモノメチル エーテルアセテート
⑥ $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$	グリコソルブMCA	エチレングリコールモノイソブ ロピルエーテルアセテート
⑦ $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$	グリコソルブIPCA	

グリコールエーテルの添加量は浴に対して④～⑥については1 liter 当り5～10 ml、⑦～⑩については1～5 ml 添加して電気めつきを行つた。電解条件はすべてグリコールエーテルを添加しない場合とすべて同じである。

第13表にその結果を示す。

表において□は光沢増加の効果は少ないもの、△は光沢増加の効果が□よりやや多くあるもの、○は光沢増加の効果の著しいものを示す。

第 13 表

実施例	添加物の種類 添加前の組成に 相当する実施例	添加物種類						
		④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
45	実施例 5	□	△	○	○	○	○	△
46	実施例 11	△	○	○	○	○	○	△
47	実施例 16	△	○	○	○	○	○	○
48	実施例 21	□	○	○	○	○	○	○
49	実施例 24	△	○	○	○	○	○	□
50	実施例 26	□	○	○	○	○	△	□
51	実施例 30	○	○	○	○	○	○	○
52	実施例 33	○	○	○	○	○	○	○

以上のごとくグリコールエーテルの添加により被膜の光沢が向上することを示している。以上を示す如く本発明の浴は可溶性、不溶性のいずれの陽極を用いても電気めつきが可能であり、且つその生成スズ-コバルト皮膜は実態で耐蝕性も著しい。すなわち本発明の浴の実用的価値は極めて大である。

特許出願人 株式会社 コ サ ク

代 理 人 弁理士 福 田 信 行

代 理 人 弁理士 福 田 武 通

代 理 人 弁理士 福 田 賢 三